

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 3635219 A1**

(51) Int. Cl. 4:

**C02 F 1/72**

G 03 C 11/24

// C01B 17/96,

C01G 5/00

(21) Aktenzeichen: P 36 35 219.5

(22) Anmeldetag: 16. 10. 86

(43) Offenlegungstag: 21. 4. 88

**THE BRITISH LIBRARY**

6 MAY 1988

SCIENCE REFERENCE AND  
INFORMATION SERVICE

(71) Anmelder:

Agfa-Gevaert AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Reißner, Renate, 5330 Königswinter, DE; Meckl, Heinz, Dr., 5060 Bergisch-Gladbach, DE; Freytag, Karl-Heinz, Prof. Dr., 5090 Leverkusen, DE

(54) Verfahren zur Oxidation von Waschwässern geringer Thiosulfatkonzentration

Wäßrige Lösungen, die 0,002 bis 0,05 Mol Thiosulfat/l Lösung enthalten, lassen sich mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dann zu sulfathaltigen Lösungen oxidieren, wenn man die Oxidation mit Verbindungen des Chrom, Vanadin, Wolfram oder Molybdän, insbesondere mit Molybdat katalysiert.

**DE 3635219 A1**

**DE 3635219 A1**

## 1 Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation von wäßrigen Lösungen, die 0,002 bis 0,05 Mol Thiosulfat/I Lösung enthalten, mit mindestens der stöchiometrischen Menge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion mit Verbindungen des Chrom, Vanadin, Wolfram oder Molybdän katalysiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Molybdän katalysiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,002 bis 0,02 Mol Metallverbindung/Mol Thiosulfat einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Oxidation erhaltene Lösung von den Sulfationen befreit und zur Wäsche fotografischer Materialien wiederverwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ohne äußere Erwärmung durchgeführt wird.

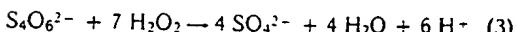
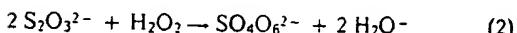
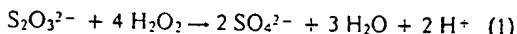
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Oxidation von Thiosulfat mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Waschwässern, die nur eine geringe Konzentration an Thiosulfat aufweisen.

Am Ende von fotografischen Entwicklungsverfahren fallen üblicherweise silberionen- und thiosulfathaltige Waschwässer an, die so aufbereitet werden müssen, daß sie problemlos an die Umwelt abgegeben oder im Kreislauf wiederverwendet werden können. Dabei bereiten die nach der Entsilberung anfallenden verdünnten Thiosulfatlösungen besondere Schwierigkeiten.

Es ist zwar aus DE-AS 20 09 826 bekannt, Thiosulfat mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Sulfat zu oxidieren; dies gelingt jedoch nur bei Konzentrationen von mindestens 0,5 Mol Thiosulfat pro Liter Lösung, weil drei Oxidationsreaktionen, die vom pH der Lösung und von der Temperatur abhängig sind, miteinander konkurrieren, zum einen die Oxidation zum Tetrathionat, zum anderen die Oxidation zum Sulfat, wobei das Tetrathionat seinerseits unter bestimmten Bedingungen zum Sulfat weiteroxidiert wird.

Es gelten folgende Gleichungen:



Die Reaktion nach (1) läuft bevorzugt im alkalischen Milieu und/oder bei Temperaturen über 80°C ohne Zusatz irgendwelcher Katalysatoren ab. Da die Reaktion exotherm ist, erhitzt sich bei ausreichender Thiosulfatkonzentration das System so weit, daß es weitgehend über 80°C bleibt. Die frei werdenden Protonen können durch Zugabe von Alkali abgefangen werden.

Bei verdünnten Thiosulfatlösungen wird die Temperatur von 80°C nicht erreicht, es sei denn, man heizt auf, was aber unwirtschaftlich ist. Es läuft dann Reaktion (2) ab, wobei Hydroxylionen frei werden. Im alkalischen Milieu wird das Tetrathionat gemäß (3) weiter zu Sulfat oxidiert, wobei wegen der frei werdenden Protonen das Milieu zunehmend saurer wird. Da Tetrathionat im sauren Milieu gegen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> relativ stabil ist, bleibt die Reaktion weitgehend auf der Stufe des Tetrathionats stehen.

Aufgabe der Erfindung war, auch verdünnte Thiosulfatlösungen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Sulfat zu oxidieren, ohne Alkali

zusetzen zu müssen oder Wärmeenergie einwirken zu lassen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, das Waschwasser so aufzubereiten, daß es problemlos an die Umwelt abgegeben oder im Verfahren wieder eingesetzt werden kann.

Es wurde gefunden, daß dies gelingt, wenn man das Reaktionsgemisch mit bestimmten Schwermetallverbindungen katalysiert.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Oxidation von wäßrigen Lösungen, die 0,002 bis 0,05 Mol Thiosulfat/I Lösung enthalten, mit mindestens der stöchiometrischen Menge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion mit Verbindungen des Chroms, Vanadins, Wolframs oder Molybdäns katalysiert.
- 15 Vorzugsweise werden die erzeugten Sulfationen z. B. mit Calcium-Ionen ausgefällt und das Wasser zur Wäsche fotografischer Materialien wieder eingesetzt.

- 20 Die Metalle befinden sich vorzugsweise in ihrer höchsten Oxidationsstufe, insbesondere wird Molybdat, beispielsweise Ammoniummolybdat, verwendet. Es reichen katalytische Mengen der Metallverbindung aus, insbesondere 0,002 bis 0,02 Mol/Mol Thiosulfat.

Die Oxidation kann homogen, beispielsweise in einem Rührkessel, oder heterogen, beispielsweise in einem mit einem Trägermaterial, auf das die Metallverbindung aufgefällt oder mit dem die Metallverbindung chemisch gebunden ist, gefüllten Rohr durchgeführt werden, wobei die zweite Variante besonders umweltschonend ist, weil keine Schwermetallionen freigesetzt werden. Als Träger kommen zum Beispiel Aktivkohle oder Aluminiumoxid in Frage.

Die stöchiometrische Menge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, die für die vollständige Oxidation gebraucht wird, beträgt gemäß Gleichung (1) 4 Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mol Thiosulfat. Ein geringer Überschuß an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist zweckmäßig, ein größerer Überschuß sollte aus ökonomischen Gründen vermieden werden.

Ein äußere Erwärmung ist nicht ausgeschlossen, vorzugsweise wird das Verfahren ohne äußere Erwärmung durchgeführt.

Die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion läßt sich gemäß Gleichung (1) an Hand der Entstehung von Protonen, das heißt durch Absinken des pH-Wertes verfolgen. Für die nachfolgend beschriebenen Versuche wurde jeweils die bis zur Erreichung von pH 4,0 erforderliche Zeit in Minuten gemessen.

Zu 100 ml einer 0,02 Mol/I Thiosulfat enthaltenden wäßrigen Lösung wurden bei Raumtemperatur (20°C) unter Röhren 0,8 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30gew.-%ig) und die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Mengen einer 0,014molaren Ammoniummolybdat-Lösung zugegeben. Eine fühlbare Erwärmung wurde nicht festgestellt.

a	b	c
-	-	90,0
0,05	$7 \cdot 10^{-6}$	90,0
0,2	$2,8 \cdot 10^{-5}$	22,0
0,5	$7,0 \cdot 10^{-5}$	9,3
0,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$	5,5
1,0	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,5
2,0	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,1
5,0	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,1
25,0	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,1

a: Menge der 0,014 molaren Ammoniummolybdat-Lösung [ml].

b: Konzentration von Molybdat in der Thiosulfat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung [Mol/l].

c: Zeit bis zum Erreichen von pH 4 [Minuten].

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

430/329  
(430/399)

German Patent Application No. DE 3,635,219 A1  
[Claims and Examples only, as requested]

---

Translated from German by the Ralph McElroy Company, Custom Division  
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 600-22567

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
GERMAN PATENT OFFICE  
PATENT APPLICATION NO.: DE 3,635,219 A1  
Offenlegungsschrift

Int. Cl.<sup>4</sup>: C 02 F 1/72  
G 03 C 11/24  
C 01 B 17/96  
C 01 G 5/00

Application No.: P 3,635,219.5

Filing Date: October 16, 1986

Laid-Open to Public Inspection: April 21, 1988

Application No.:

PROCESS FOR THE OXIDATION OF WASH WATERS  
OF LOW THIOSULFATE CONCENTRATION

Applicant: Agfa-Gevaert AG  
5090 Leverkusen  
Federal Republic of  
Germany

Inventors: Renate Reißner  
5330 Königswinter  
Federal Republic of  
Germany

Dr. Heinz Meckl  
5060 Bergisch-  
Gladbach  
Federal Republic of  
Germany

Prof. Dr. Karl-Heinz  
Freytag  
5090 Leverkusen  
Federal Republic of  
Germany

Aqueous solutions that contain 0.002-0.05 mol of thiosulfate/L solution can be oxidized using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to give sulfate-containing solutions if the oxidation reaction is catalyzed with compounds of chromium, vanadium, tungsten or molybdenum, especially a molybdate.

Claims

1. Process for the oxidation of aqueous solutions which contain 0.002-0.05 mol thiosulfate/L solution using at least the stoichiometric quantity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, characterized by the feature that the reaction is catalyzed by compounds of chromium, vanadium, tungsten or molybdenum.
2. Process in accordance with Claim 1, characterized by the feature that catalysis is carried out by means of a molybdate.
3. Process in accordance with Claim 1, characterized by the feature that use is made of 0.002-0.02 mol metallic compound per mole of thiosulfate.
4. Process in accordance with Claim 1, characterized by the feature that the solution that is obtained after the oxidation reaction is freed of sulfate ions and is used again for the washing of photographic materials.

5. Process in accordance with Claim 1, characterized by the feature that it can be carried out without external heating.

[Translator's Note: No examples in original.]

SS 2 /C?  
USER:  
de3635219

PROG:  
SS 2 PSTG (1)

SS 3 /C?  
USER:

May 24, 1993 8:28am Page 3

prt fu

PROG:

-1-

AN - 88-113483/17

XRAM- C88-050820

XRPX- N88-086227

TI - Oxdn. of dil. aq. soln(s) of thiosulphate with hydrogen peroxide  
- catalysed by chromium, vanadium, tungsten or molybdenum cpd.,  
esp. with use of treated soln. in washing photographic material

DC - D15 E37 G06 P83

PA - (GEVA ) AGFA-GEVAERT AG

IN - REISSNER R,MECKL H,FREYTAG KH

NP - 1

EN - DE3635219-A 88.04.21 (8817)

PR - 86.10.16 86DE-635219

AP - 86.10.16 86DE-635219

IC - C02F-001/72 G03C-011/24

AB - (DE3635219)

Oxdn. of aq. solns. contg. 0.002-0.005 mols/l of thiosulphate,  
by an at least stoichiometric amt. of H2O2, is catalysed with  
cpds. of Cr, V, W or Mo. The amt. of metal cpd. is 0.002-0.02  
moles/mol of thiosulphate. Catalysis with molybdate is pref.

USE/ADVANTAGE - After the oxdn., the soln. is freed from  
sulphate ions, and used to wash photographic materials. Treatment  
is without the use of heat (claimed) or of alkali. The treated  
wash water can be discharged without contamination problems, or  
can be used again. (3pp Dwg.No.0/0)